

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開2000-160121

(P2000-160121A)

(43)公開日 平成12年6月13日(2000.6.13)

(51)Int.Cl.\*  
C 0 9 J 153/00  
123/22  
125/00

識別記号

F I  
C 0 9 J 153/00  
123/22  
125/00

マーク\* (参考)  
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全5頁)

(21)出願番号

特願平10-334183

(22)出願日

平成10年11月25日(1998.11.25)

(71)出願人

000001085  
株式会社クラレ  
岡山県倉敷市酒津1621番地  
(72)発明者 北山 浩司  
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会  
社クラレ内  
(72)発明者 高松 秀雄  
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会  
社クラレ内  
(72)発明者 前田 球穂  
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会  
社クラレ内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】接着剤組成物

(57)【要約】

【課題】 スチレン系ブロック共重合体を含有する接着剤組成物であって、溶融時の粘度を低下させることにより、加工性や生産性が改善された接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 スチレン系ブロック共重合体( a )とビニル芳香族化合物およびイソブチレンを主体とするランダム共重合体( b )を含有する接着剤組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系ブロック共重合体(ａ)とビニル芳香族化合物およびイソブチレンを主体とするランダム共重合体(ｂ)を含有する接着剤組成物。

【請求項2】 スチレン系ブロック共重合体(ａ)とビニル芳香族化合物およびイソブチレンを主体とするランダム共重合体(ｂ)の割合が、スチレン系ブロック共重合体(ａ)／ビニル芳香族化合物およびイソブチレンを主体とするランダム共重合体(ｂ)＝100/1～1/100(重量比)である請求項1記載の接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はスチレン系ブロック共重合体を含有する接着剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、ホットメルト接着剤や、乾燥時間や乾燥装置を必要とせず、しかも短時間で接着を完了でき、加工性や生産性などの点で優れていることから、広く用いられるようになってきている。また、接着剤の一種として、粘着性を利用して貼着を行う感圧接着剤が知られており、粘着剤とも称されている。そして、かかる感圧接着剤の層を紙、布帛、プラスチック等のテープ、フィルムまたはシートなどの基材上に設けた粘着製品は、粘着テープ、粘着フィルム、粘着シートなどとして、種々の用途で広く使用されている。このような感圧接着剤においても、作業性や生産性などの点で優れることから、加熱溶融して基材に塗工することのできるホットメルト型の感圧接着剤が使用されるようになってきている。

【0003】 ホットメルト接着剤およびホットメルト型の感圧接着剤は、いずれも加熱すると溶融する熱可塑性重合体をベースポリマーとして使用している。そのような熱可塑性重合体として、ポリチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン型のブロック共重合体の水素添加物やポリスチレン-ポリイソブチレン-ポリスチレン型のブロック共重合体の水素添加物といったスチレン系ブロック共重合体が知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、スチレン系ブロック共重合体をベースとした接着剤組成物(感圧接着剤組成物を含む)は、①溶融時の粘度が高いため、塗工速度が遅く、加工性や生産性が劣る、②低温で基材に塗工することができないので、ポリエチレンフィルム、ポリエチレン製不織布等の熱変形温度の低い材料への塗工が困難である、などの問題点が指摘されている。本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであって、スチレン系ブロック共重合体を含有する接着剤組成物であって、溶融時の粘度を低下させることにより、加工性や生産性が改善された接着剤組成物を提供することを課題とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、上記の課題は、スチレン系ブロック共重合体(ａ)とビニル芳香族化合物およびイソブチレンを主体とするランダム共重合体(ｂ)〔以下、ランダム共重合体(ｂ)と略称することがある〕を含有する接着剤組成物を提供することによって解決される。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の接着剤組成物は、いわゆる接着力をを利用して接着を行うのに用いる組成物および粘着力を利用して貼着を行うのに用いる組成物の両方を包含している。従って、本願明細書で単に「接着剤」または「接着剤組成物」という場合は、感圧接着剤(感圧接着剤組成物)を含めた広義の接着剤(接着剤組成物)を意味する。

【0007】 本発明において使用されるスチレン系ブロック共重合体(ａ)は、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロックをハーデングメントとして有するブロック共重合体であり、従来から公知のものを特に制限なく使用することができる。スチレン系ブロック共重合体(ａ)としては、例えば、芳香族ビニル化合物と共役ジエンからなるブロック共重合体またはその水素添加物、芳香族ビニル化合物とイソブチレンからなるブロック共重合体などが挙げられる。また、スチレン系ブロック共重合体(ａ)としては、マレイン酸無水物などで変性されたものを使用してもよいし、分子中に水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エボキシ基、メルカブト基などの官能基を有するものを使用してもよい。スチレン系ブロック共重合体(ａ)は、一種類のものを使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0008】 なお、上記において、ビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、 $\beta$ -クロロメチルスチレンなどが挙げられる。ビニル芳香族化合物としては一種類のものを使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。また、共役ジエンとしては、例えば、イソブレン、ブタジエンなどが挙げられる。共役ジエンとしては一種類のものを使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0009】 また、本発明において使用するランダム共重合体(ｂ)を構成するビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、 $\beta$ -クロロメチルスチレンなどが挙げられる。ビニル芳香族化合物としては一種類のものを使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0010】 ランダム共重合体(ｂ)は、本発明の趣旨を損なわない範囲内であれば、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、ブタジエン、イソブレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブ

チルビニルエーテル、 $\beta$ -ビニン、インデンなどの単量体が共重合されていてもよい。

【0011】ランダム共重合体（b）におけるビニル芳香族化合物およびイソブチレンの含有量は、得られた接着剤組成物の溶融粘度および接着力の観点から、両者の合計で好ましくは70～100重量%、より好ましくは80～100重量%の範囲である。そして、ビニル芳香族化合物とイソブチレンの割合は、通常、ビニル芳香族化合物/イソブチレン=1/100～100/1（重量比）の範囲内である。

【0012】ランダム共重合体（b）の重量平均分子量は、必ずしも既定されるものではないが、得られた接着剤組成物の溶融粘度の観点から、好ましくは500～10万、より好ましくは500～5万の範囲内である。

【0013】ランダム共重合体（b）は、例えば、公知のかチオン重合法により、ビニル芳香族化合物、イソブチレンおよび所望により他の単量体（以下、これらを原料モノマーと略称する）をカチオン重合法によって重合することにより製造することができる。重合に際しては、カチオン重合法で通常採用されるものに準じた条件を採用することができる。重合温度は通常-100°C～100°Cの範囲内であることが好ましく、また、重合時間は通常0.1～200時間の範囲内であることが好ましい。また、重合は、アルゴン、窒素などの不活性ガス雰囲気下で実施することができる。

【0014】また、重合開始剤としては、原料モノマーの種類に応じ、従来からカチオン重合法において使用されているものを適宜選択して使用することができる。例えば、三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、四塩化チタン、四塩化ズチなどのルイス酸（i）と、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類；塩化水素、酢酸等のプロトン酸；水などのプロトン生成化合物（i i）の組合せなどを挙げることができる。

【0015】原料モノマーの重合に際しては、通常のかチオン重合法で使用される溶媒を適宜選択して用いることができる。使用可能な溶媒としては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素溶媒；塩化メチル、塩化メチレン等のハログン化炭化水素溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は、1種類のものを使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0016】本発明において、スチレン系ブロック共重合体（a）とランダム共重合体（b）の割合は、得られた接着剤組成物の溶融粘度および接着力の観点から、スチレン系ブロック共重合体（a）/ランダム共重合体（b）=100/1～1/100（重量比）であることが好ましく、スチレン系ブロック共重合体（a）/ランダム共重合体（b）=95/5～5/95（重量比）であることが好ましい。

【0017】本発明の接着剤組成物は、上記のスチレン

系ブロック共重合体（a）とランダム共重合体（b）に加えて、得られる組成物の接着力を調整するために、粘着付与樹脂を配合することが好ましい。粘着付与樹脂としては、例え、ロジン、ガムロジン、トール油ロジン、木添ロジン、マレイン化ロジン等のロジン系樹脂；テルペンフェノール樹脂、 $\alpha$ -ビニン、 $\beta$ -ビニン、リモネンなどを主体とするテルペン樹脂、芳香族炭化水素変性テルペソ樹脂等のテルペソ系樹脂；脂肪族系、脂環族系、芳香族系の石油樹脂；クマロン、インデン樹脂；スチレン系樹脂；アルキルフェノール樹脂、ロジン変性フェノール樹脂等のフェノール系樹脂；キシレン樹脂などが挙げられる。粘着付与樹脂は、1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0018】粘着付与樹脂の配合量は、使用する粘着付与樹脂の種類、得られる組成物の用途などに応じて適宜決定すればよいが、スチレン系ブロック共重合体（a）とランダム共重合体（b）を合計したもの100重量部に対して、10～50重量部の範囲内であることが好ましい。

【0019】また、本発明の接着剤組成物は、プロセスオイルを可塑剤として配合することもできる。この場合、プロセスオイルの使用量は、スチレン系ブロック共重合体（a）とランダム共重合体（b）を合計したもの100重量部に対して、通常500重量部以下である。

【0020】さらに、本発明の接着剤組成物は、発明の趣旨を損なわない範囲で、EPR、ERDM、ポリブテン、ポリイソブチレン、液状ポリイソブレンや液状ポリブタジエン等の液状ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの他の重合体を含有しているてもよい。

【0021】本発明の接着剤組成物は、必要に応じて、炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化鉄、タルク、マイカ、クレー、カーボンブラック、シリカ、アルミナなどの無機粉末充填剤；ガラス繊維や有機補強用繊維などの繊維状充填剤などを含有しててもよい。また、本発明の接着剤組成物は、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、増白剤、難燃剤、熱老化防止剤、発泡剤などを含有しててもよい。

【0022】本発明の接着剤組成物は、スチレン系ブロック共重合体（a）およびランダム共重合体（b）を、必要に応じて粘着付与樹脂、プロセスオイル、他の重合体、添加剤などの成分とともに、ニーダー、押出機、ミキシングシロール、バンパリーミキサーなどの混合または混練装置を使用して、通常110～220°Cの温度範囲で混練することにより調製することができる。

【0023】本発明の接着剤組成物は、その用途、使用形態に応じて、例え、ブロック状、粒状、フレーク状、ベレット状、棒状、フィルム状、シート状などの適切な形態にしておくことができる。

【0024】本発明の接着剤組成物は、通常容易に溶融

して流動性を示すようになるので、従来のホットメルト接着剤やホットメルト型の感圧接着剤と同様、種々の材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のプラスチックからなるフィルム、シートまたはテープ、紙、木材、繊維製品、金属、皮革などの接着に使用することができるし、また、有機重合体からなるフィルム、シートまたはテープ、布帛などの基材に塗工することによって、粘着フィルム、粘着シート、粘着テープなどの種々の粘着製品の製造に使用することもできる。

【0025】本発明の接着剤組成物は、種々の分野、例えば、小箱や段ボールの封緘、ラベルなどの包装；製本；合板の製造；木工；製靴；織製；不織布のバインダーなどの繊維製品の製造；紙おむつなどの各種衛生用品の製造；包装用粘着テープ；電気絶縁用フィルムやテープ；各種物品の表面保護用粘着テープや粘着シート；半導体ウエハ製造に使用される各種粘着フィルム；シーリング材などの分野において使用することができる。

【0026】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。なお、得られた接着剤組成物の性能評価は下記の方法で行った。

【0027】粘着性

JIS Z-0237に記載される25°Cボールタック法により測定した。ボールタックNo.が大きいほど粘着性（タック性）は良好である。

【0028】接着力

JIS Z-1522に準じ、180°剥離試験により評価した。すなわち、作成した粘着テープを幅25mm、長さ100mmの大きさにカットし、厚さ1mmのステンレス板またはポリエチレンシートに貼り付け、25°Cにおいて30cm/分の速度で180°の方向に剥離して接着力を測定した。

10

【0029】保持力

JIS Z-0237に準じて評価した。すなわち、作成した粘着テープを幅25mm、長さ25mmの大きさにカットして厚さ1mmのステンレス板に貼り付け、該テープを貼り付けたステンレス板が垂直になるように保持固定した後、同テープの下端中央部に1kgの荷重をかけ、40°Cの温度雰囲気中に放置して、落下するまでの時間を測定した。保持時間が長いほど保持力（耐クリーフ性）が良好である。

【0030】溶離粘度

B型粘度計を用い、140°C、160°Cおよび180°Cで測定した。

【0031】参考例（ランダム共重合体1の製造）

四塗化チタンおよび水を開始剤、トルエンを溶媒として使用し、スチレン50重量部とイソブチレン50重量部からなる混合物を窒素気流下、0°Cでカチオン重合法によって6時間重合させ、スチレン-イソブチレンランダム共重合体（数平均分子量（Mw）：8400、分子量分布（Mw/Mn）：2.93、スチレン含有量：50.4重量%）（以下、ランダム共重合体1と略称する）を得た。

【0032】実施例1、2および比較例1

表1に示す配合に従って、各構成成分を溶離混合槽中、200°Cで20分間混練して（感圧）接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物を、厚さ100μmのポリエチルフィルム上にコーテーを用いて160°Cの温度で25μmの厚みにコーティングして粘着テープを作製し、上記の方法に従って各種性能の評価を行った。結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

表 1

配合（重量部）	実施例 1	実施例 2	比較例 1
スチレン系ブロック共重合体（注1）	9.0	8.0	10.0
ランダム共重合体1	1.0	2.0	
粘着付ケイ素（注2）	15.0	15.0	15.0
プロセスオイル（注3）	5.0	5.0	5.0
飛化防止剤（注4）	1	1	1
粘着性（ヨールタックN.o.）	1.5	1.3	1.7
保持力（落下時間（分））	>24.0	>24.0	>24.0
接着力（g/cm）			
対ステンレス	7.65	9.40	7.50
対ポリエチレン	7.90	8.85	8.10
溶融粘度（Pa·s）			
140°C	3.5	2.0	4.5
160°C	1.8	9	1.5
180°C	6	4	7

注1：セプトン2063〔商品名、（株）クラレ製；スチレンとイソブレンからなるブロック共重合体の水素添加物〕

注2：クリアロンP-105〔商品名、安原油脂工業（株）社製；水添テルベン樹脂〕

注3：ダイアナプロセスPW-90〔商品名、出光興産（株）社製〕

注4：イルガノックス1010〔商品名、チバガイギー製〕

## 【0034】

【発明の効果】本発明によれば、スチレン系ブロック共重合体をベースとする従来の接着剤組成物に比べて溶融\*

\*粘度が低下しており、加工性や生産性が改善された接着剤組成物が提供される。

## フロントページの続き

(72)発明者 山田 勉	F ターム(参考) 4J040 DA141 DA142 DB041 DB042
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内	DB071 DB072 DB081 DB082
(72)発明者 杜地 賢治	DB101 DB102 DB111 DB112
茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社クラレ内	DM011 DM012 GA01 GA03
(72)発明者 小野 友裕	GA05 GA07 GA08 GA11 GA12
茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社クラレ内	GA14 GA24 JA08 JA09 JB09
	LA01 MA02 MA08 MA09 MA10
	MA13 NA02 NA05 NA06 NA10
	NA13 NA19 NA20